Ueber

o-Amidobenzyl-p-Phenetidin

und

o-Amidobenzyl-p-Anisidin;

Synthesen von Kohlenstoff-Stickstoffringen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt

der hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

von

Paul Hartmann

aus Leipzig-Lindenau.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1894.

Seinem Lehrchef

Herrn Dr. phil. Woldemar Lössner

Besitzer der Löwenapotheke zu Leipzig

in dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

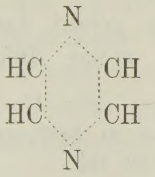
https://archive.org/details/IA41535718_0101

Einleitung.

In der vorliegenden Arbeit sind Verbindungen dargestellt und untersucht worden, welche einem Gebiete der organischen Chemie angehören, das durch die eifrige Erforschung des letzten Jahrzehnts zu besonderer Bedeutung gelangt ist.

Es ist dies das Gebiet stickstoffhaltiger ringförmiger Verbindungen basischen Charakters, in deren Constitution uns zuerst die Untersuchungen von Körner (1869) einen Einblick gewinnen liessen und welche nach diesem als Benzol- bezw. Naphtalinderivate betrachtet werden können, in denen eine CH gruppe durch N vertreten ist. Es sind die Pyridin- und Chinolinbasen, die Stammsubstanzen der Pflanzen-Alkaloide, ferner die Acridin- und Phenazinbasen, deren Amidoderivate schöne Farbstoffe liefern.

Bisher entbehren diese interessanten, von Tag zu Tag sich mehrenden stickstoffhaltigen Verbindungen einer einheitlichen und zweckmässigen Nomenclatur, oft sind denselben Verbindungen von verschiedenen Forschern verschiedene Namen gegeben worden, z. B. ist die Verbindung folgender Constitution:



von Merz „Pyrazin“, von V. Meyer „Aldin“ und von O. Widmann „Piazin“ genannt worden.

Begreiflicher Weise machte sich der Wunsch nach einer einheitlichen Uebereinkunft über die Namengebung solcher C-N-Verbindungen mit ringförmiger Structur fühlbar, und sind verschiedene diesbezügliche Vorschläge in letzter Zeit gemacht worden, ohne jedoch die gewünschte Einigung herbeizuführen. Sehr beachtenswerth unter diesen sind die von A. Hantsch[1] und O. Widmann[2].

Ersterer bringt in einer Abhandlung über stereoisomere Stickstoffverbindungen und stickstoffhaltige Ringe in Vorschlag, die gegenseitige Stellung der fremdartigen Atomgruppen eines Ringes mit centrischen Bindungen durch die Vorsilben Syn-, Anti- und Amphi- zu unterscheiden.

Diese griechischen Verhältnisswörter entsprechen den lateinischen cis-, trans- und cis-trans- von Baeyers. Syn deutet die Nachbar-, Anti die Gegenstellung (symmetrische) und Amphi die unregelmässige (asymmetrische) Stellung der betreffenden Radicale an.

O. Widmann geht von dem Bestreben aus, die Namen so zu bilden, dass die Constitution ohne weiteres aus ihnen gefolgert werden kann; dieselben beziehen sich auf die Constitution, nicht aber auf die erste Darstellungsweise.

Er bezeichnet jede Verbindung, welche einen sechsgliedrigen aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neuen Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält, als „Azin“.

Verbindungen, welche ausser C ein, zwei, drei, vier u. s. w. N atome in dem sechsgliedrigen Kern enthalten, erhalten die Bezeichnungen „Monazine“, „Diazine“, „Triazine“, „Tetrazine“ etc.

Zu den Monazinen gehört das Pyridin und Chinolin, die Stammsubstanzen vieler Pflanzen-Alkaloide, beide

---

[1] Ber. d. D. chem. Ges. 24. 3487, Ann. Chem. Pharm. 249. 1.

[2] Journ. f. pr. Chem. 38. 185.

enthalten eine aus fünf C atomen und einem N atom bestehende, geschlossene sechsgliedrige Kette, die dem Benzolring sehr ähnlich ist.

Pyridin und Chinolin können als Abkömmlinge des Benzols resp. Naphtalins betrachtet werden, in denen eine Methingruppe durch N ersetzt ist.

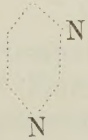
Die Diazine oder Azine können als Pyridinderivate aufgefasst werden, in denen eine CH gruppe durch N ersetzt ist. Je nach der Stellung der beiden N atome existiren drei isomere Diazine, para-, meta- und ortho-Diazine.

Widmann kürzt diese Bezeichnungen ab und giebt denselben Verbindungen die Namen Pi-, Mi- und Oi-azine.

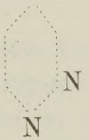
So kurz auch diese Namen sind, lässt sich gegen dieselben einwenden, dass sie einem deutschen Ohre bisweilen sonderbar klingen und ferner nur auf Ringe mit zwei, nicht aber auf solche mit drei und mehr fremdartigen Gruppen verwendbar sind.

In der folgenden Uebersicht werde ich die bekannteren Benennungen wie Pyrazin, Pyrimidin und Pyridazin gebrauchen, da keine der vorgeschlagenen Nomenclaturen, wie bereits bemerkt, allgemeine Anerkennung gefunden hat.

Pyrazin
(Paradiazin)
(Piazin).



Pyrimidin
(Metadiazin)
(Miazin).

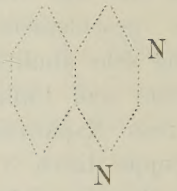


Pyridazin
(Orthodiazin)
(Oiazin).

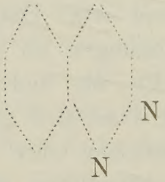
Von diesen Diazinen lassen sich Verbindungen ableiten, in welchen an den Stickstoffkern ein Benzolkern angelagert ist. Der Benzolkern wird mit der Vorsilbe „Phen“ (Abkürzung für Phenylen) bezeichnet.

Diese, auch Benzo-Diazine genannten Verbindungen sind in vier Isomeren bekannt, je nach der Stellung der Stickstoffatome.

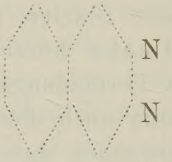
Chinoxalin
(Phenpiazin).



Chinazolin
(Phenmiazin).

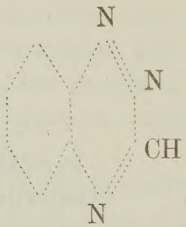


Cinnolin
(α-Phenoiazin).

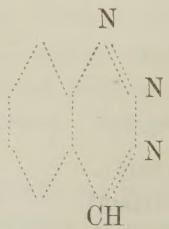


Opiazin
(β-Phenoiazin).

Ersetzt man nun eine dritte CHgruppe im Azinring durch Stickstoff, so gelangt man zu den Phentriazinen, von welchen zwei Formen möglich sind, je nachdem die N atome benachbart sind oder nicht.



α-Phentriazin.



β-Phentriazin.

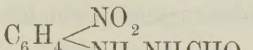
Von diesen Phentriazinen sind bis jetzt nur wenige bekannt.

Das erste α-Phentriazin gewann Aug. Bischler[1] durch Reduction der Formylverbindung des o-Nitrophenyl-

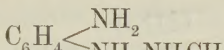
[1] Ber. d. D. chem. Ges. 14. 2806.

hydrazins mit 3 %igem Natriumamalgam in saurer Lösung bei niederer Temperatur.

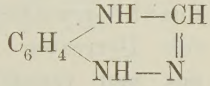
Die Reaction hierbei ist wahrscheinlich folgende:



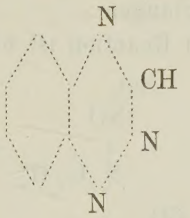
Durch die Reduction entsteht zunächst der Amidokörper



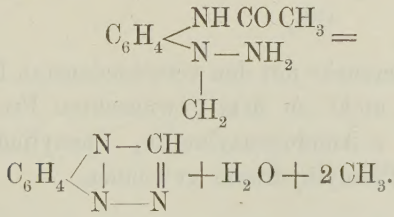
dieser spaltet Wasser ab und condensirt sich zu Dihydro-α-Phentriazin,



welcher schliesslich durch Abgabe von zwei Wasserstoffatomen in das α-Phentriazin übergeht.

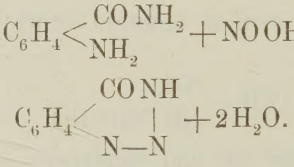


Ferner ist von A. Hempel[1] α-Phentriazin dargestellt worden durch geeignete Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid auf Acet-o-Amidophenylmethylhydrazin, wodurch die Abspaltung von H_2O und der beiden Methylgruppen bewirkt wurde.



[1] Journ. f. pr. Chem. 41. 161.

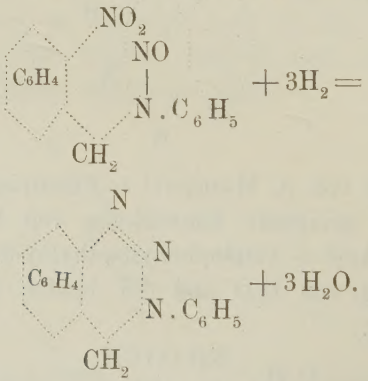
Von β-Phentriazinen hingegen ist nur ein sauerstoffhaltiges Derivat bekannt, gewonnen von A. Weddige und Finger[1] durch Einwirkung von salpetrigsaurem Natrium auf salzsaures o-Amidobenzamid, welches dieselben Benzazimid nannten.



Verdienste um die Darstellung sauerstofffreier β-Phentriazine hat sich M. Busch[2] erworben.

Derselbe geht von Derivaten des o-Nitro- bezw. o-Amidobenzylamins aus und versucht das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf o-Nitrobenzylamin erhaltene Nitrosamin zu reduciren, um direct zu β-Phendihydrotriazin zu gelangen.

Der Verlauf der Reaction ist folgendermassen gedacht:



Vielfache Versuche mit den verschiedensten Reductionsmitteln führten nicht zu dem gewünschten Product, statt dessen wurde o-Amidobenzylanilin, Phenylindazol oder o-Amidobenzyl-Phenylhydrazin gewonnen.

---

[1] Journ. f. pr. Chem. 35. 262.

[2] Ber. d. chem. Ges. 25. 445.

Dagegen war es möglich durch Einwirkung von salpetriger Säure, — andere Oxydationsmittel erwiesen sich unbrauchbar — zuletzt erwähntes Hydrazin in das entsprechende β-Phendihydrotriazin überzuführen.

Der Verlauf dieser Reaction ist im theoretischen Theil dieser Arbeit eingehend geschildert.

Dasselbe Triazin direct aus den Amidobenzylaminbasen zu erhalten, ist gleichfalls M. Busch[1] gelungen, nachdem Söderbaum und Widmann[2] gleiche Versuche mit negativem Erfolge angestellt hatten.

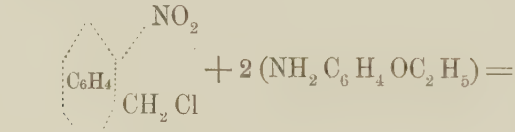
[1] Ber. d. chem. Ges. 25. 448.

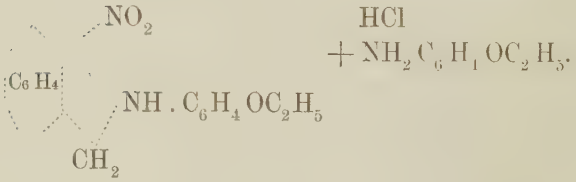
[2] Ber. d. chem. Ges. 23. 2187.

Theoretischer Theil.

Bevor ich zur näheren Beschreibung der in vorliegender Dissertation ausgeführten experimentellen Arbeiten schreite, schicke ich eine Zusammenstellung der erzielten Resultate voraus.

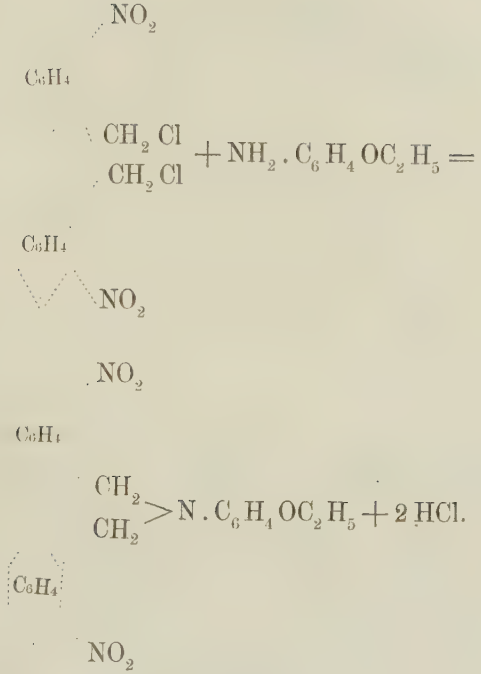
Das Ausgangsmaterial bildete p-Phenetidin, welches sich mit o-Nitrobenzylchlorid zu o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin unter Salzsäureaustritt verbindet.[1]



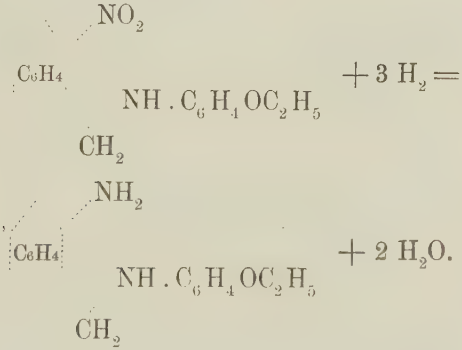


Nebenbei entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge o-Dinitrodibenzyl-p-Phenetidin, indem noch ein zweiter Nitrobenzylrest mit p-Phenetidin in Reaction tritt.

[1] S. Küttner. Ueber Indazol- und Chinazolin-Synthesen. Inaug.-Dissert. Erlangen 1891.

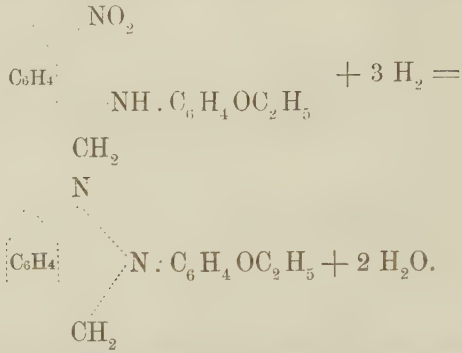


Durch Reduction unter 20° geht das o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin in o-Amidobenzyl-p-Phenetidin über.



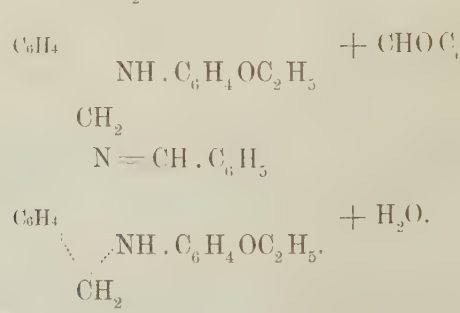
Auch hierbei bildet sich ein Nebenproduct, Phenetyl-Indazol, welches nach den Versuchen von C. Paal und

Krecke[1] bei energischer Reduction in der Wärme ausschliesslich erhalten wird.

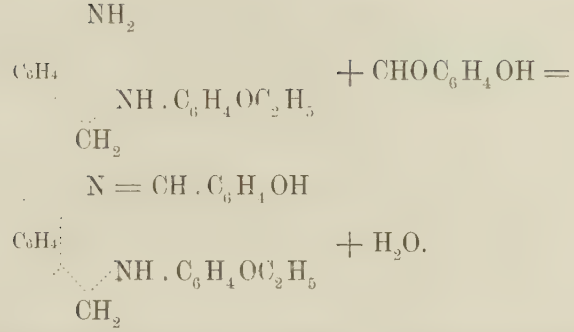


o-Amidobenzyl-p-Phenetidin verbindet sich mit Mineral- wie organischen Säuren zu Salzen, von denen das schwefel- und oxalsaure schön krystallisiren, das salzsaure Salz hingegen trotz vielfacher Versuche nicht krystallisirt erhalten werden konnte, weil es sehr hygroskopisch ist.

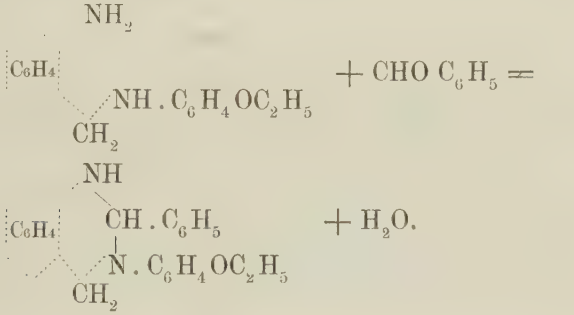
Zu Condensationen des o-Amidobenzyl-p-Phenetidin mit Aldehyden wurden Benzaldhyd und Salicylaldehyd verwendet. Beide reagiren glatt unter Wasseraustritt. Erwärmt man die entstandenen Producte mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt der Geruch nach Benz- bezw. Salicylaldehyd auf, eine charakteristische Eigenschaft, welche nach den Versuchen von O. Fischer den Benzylidenverbindungen zukommt.



[1] Ber. d. chem. Ges. 24. 965.

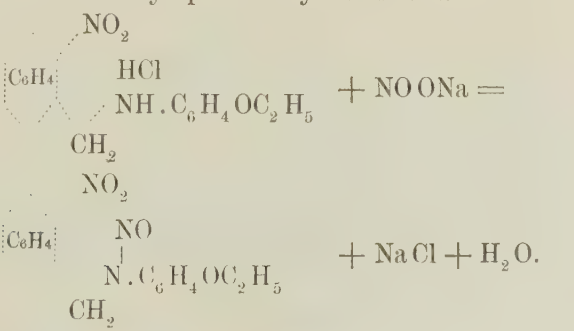


Der Verlauf dieser Reactionen wäre auch nach folgender Gleichung denkbar gewesen:

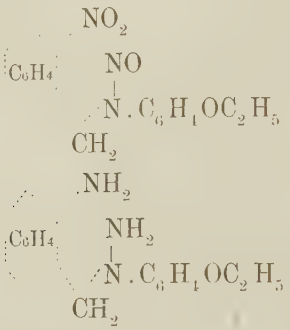


Derartig constituirte Verbindungen zu erhalten, ist bis jetzt noch nicht gelungen.

Lässt man salpetrige Säure bei niederer Temperatur auf salzsaures o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin einwirken, so erhält man o-Nitrobenzyl-p-Phenetylnitrosamin.

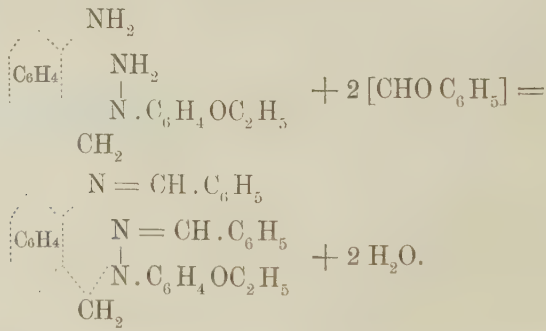


Durch Reduction nach der von E. Fischer[1] angegebenen Methode geht das Nitrosamin in o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin über.



Mit Mineral- und organischen Säuren giebt das Hydrazin Salze, von denen nur das oxalsaure Salz, weil es gut krystallisirt, näher untersucht wurde.

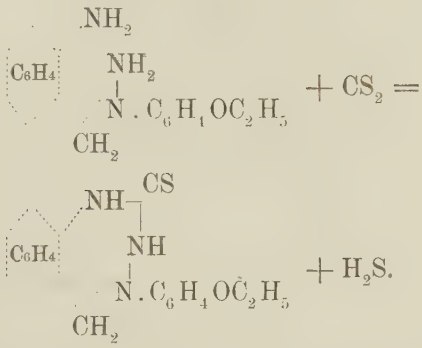
Bei der Condensation von o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin mit Benzaldehyd lagert sich je ein Molekül des letzteren an die Stickstoffatome der beiden Amidogruppen unter Wasseraustritt und Doppelbindung an.



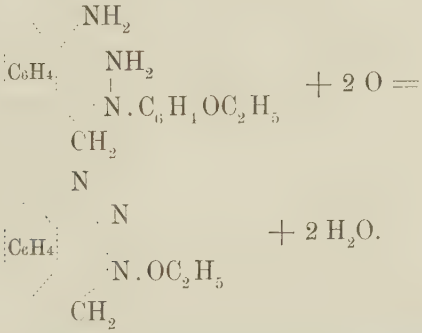
Mit Schwefelkohlenstoff tritt o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin schon nach kurzer Zeit in Reaction, es bildet

[1] Annal. d. Chem. 190. 152.

sich hierbei nach den Resultaten der Elementaranalyse ein siebengliedriger Ring.

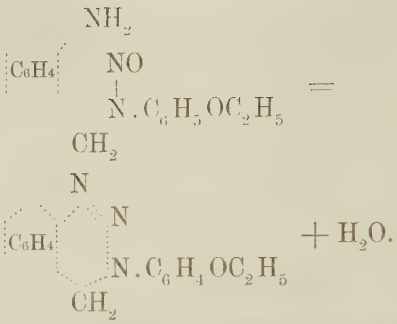


Die Oxydation des Hydrazins zu β-Phenphenyldihydrotriazin wurde durch salpetrige Säure bewerkstelligt.

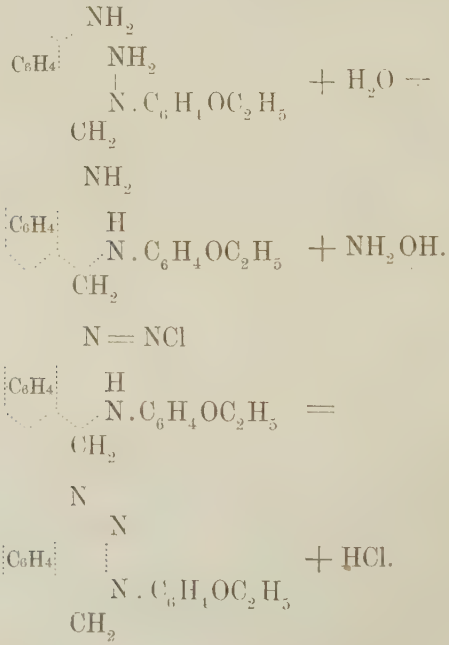


Nach den von E. Fischer[1] bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf asymmetrische Hydrazine gemachten Erfahrungen dürfte anzunehmen sein, dass eine Oxydation nicht ohne weiteres stattfindet, sondern dass sich intermediär o-Amidobenzyl-p-Phenetylnitrosamin bildet, dieses Wasser abspaltet und in das Triazin übergeht.

[1] Annal. d. Chem. u. Pharm. 190. 158.



Oder, dass durch die salpetrige Säure unter Wassereintritt und Abspaltung von Hydroxylamin die Rückbildung von o-Amidobenzyl-p-Phenetidin stattfindet, aus diesem das Diazochlorid entsteht, welches nun durch Austritt von Salzsäure in das Triazin übergeht[1].

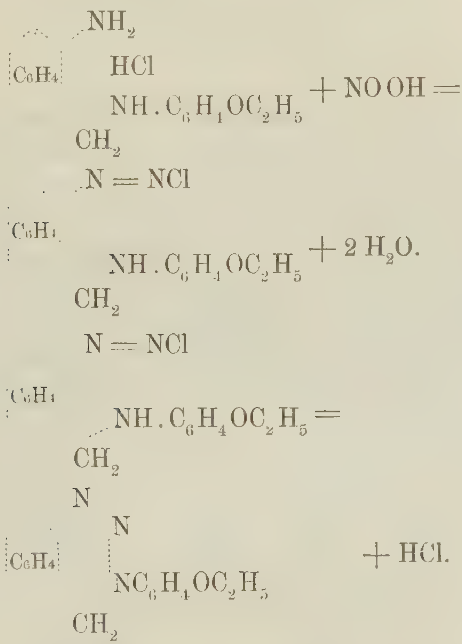


Letztere Auslegung ist die wahrscheinlichere.

[1] Ber. d. chem. Ges. 25. 447.

Diese Betrachtungen lassen vermuthen, dass sich direct aus o-Amidobenzyl-p-Phenetidin durch Einwirkung von salpetriger Säure Triazin bildet. Diesbezügliche Versuche bestätigten diese Annahme.

Es entsteht hierbei intermediär das Diazochlorid und daraus durch Salzsäureabspaltung β-Phenphenetyldihydrotriazin.

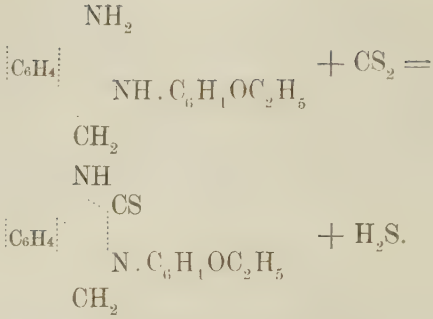


Das β-Phenphenetyldihydrotriazin ist eine schwache Base, welche mit Mineralsäuren gut krystallisirende Salze bildet, mit Platin- und Goldchlorid verbindet sie sich zu Doppelsalzen.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzyl-p-Phenetidin konnte auf zweifache Weise vor sich gehend gedacht werden:

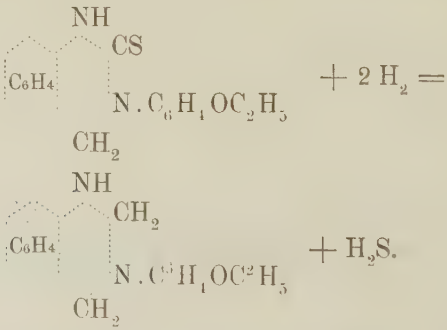
$$2\,[C_6H_4\,NH_2\,CH_2\,.\,NH\,C_6H_4\,OC_2H_5] + CS_2 =$$

$$CS\begin{matrix} \diagup NH\,.\,C_6H_4\,CH_2\,.\,NH\,C_6H_4\,OC_2H_5 \\ \diagdown NH\,.\,C_6H_4\,CH_2\,.\,NH\,C_6H_4\,OC_2H_5 \end{matrix} + H_2S$$



Nach den Untersuchungen von M. Busch[1], welcher bei der Einwirkung von Phosgen und Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzylamin und dessen Abkömmlinge zu sechsgliedrigen ringförmigen Harnstoff- bezw. Thioharnstoffderivaten gelangte, liess sich vermuthen, dass das erhaltene Thioproduct ebensolches ringförmiges Chinazolinderivat sei. Die Elementaranalyse bestätigte diese Annahme.

Durch energische Reduction mit Natrium gelang es, den Schwefel im Phenetyltetrahydrothiochinazolin durch Wasserstoff zu ersetzen.

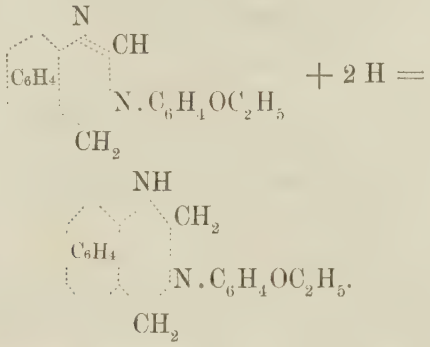


Ein diesem Phenetyltetrahydrochinazolin identisches Product hat S. Küttner[2] vor wenigen Jahren im hiesigen Laboratorium durch Reduction von γ-Phenetyl-δ-Dihydro-

[1] Ber. d. chem. Ges. 25. 2853.

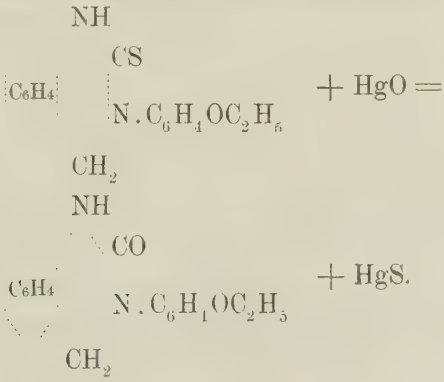
[2] Ueber Chinazolin und Indazolsynthesen. Inaug.-Dissert. Erlangen 1891.

chinazolin in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium erhalten.

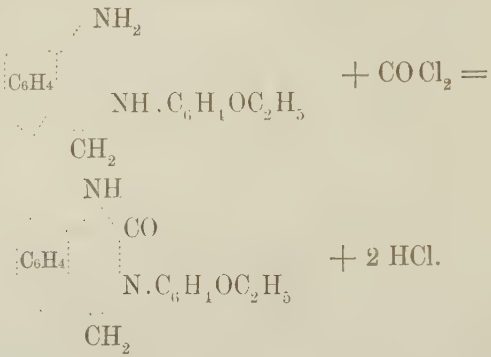


S. Küttner beschreibt die Tetrahydrobase als perlmutterglänzende, schwach gelblich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 124°. Die von mir gewonnene Base hingegen ist schneeweiss und schmilzt bei 129°, es dürfte somit diese Schmelzpunktdifferenz auf eine geringe Verunreinigung des von S. Küttner untersuchten Productes zurückzuführen sein.

Grössere Schwierigkeiten bereitete der Austausch von Sauerstoff gegen Schwefel, welcher durch Kochen der alkoholischen Lösung mit frisch gefälltem Quecksilberoxyd nicht ermöglicht werden konnte, dagegen im Einschlussrohr bei 150°. Es bildet sich hierbei Phenetyltetrahydroketochinazolin und Quecksilbersulfid.



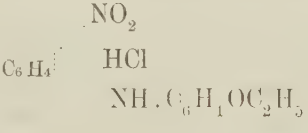
Dasselbe Ketochinazolin erhält man bei der Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzyl-p-Phenetidin unter Salzsäureaustritt und Ringschliessung.



Im Anschluss hieran wurde p-Anisidin in den Bereich der Untersuchung gezogen. Mit gleich günstigem Erfolge gelang es mir, das durch Einwirkung von o-Nitrobenzylchlorid auf p-Anisidin erhaltene Nitroproduct zu o-Amidobenzyl-p-Anisidin zu reduciren und dieses durch Diazotirung mit Natriumnitrit in β-Phen-p-Anisyldihydrotriazin überzuführen.

Experimenteller Theil.

Salzsaures o-Nitrobenzyl p-Phenetidin.



Zur Darstellung von salzsaurem o-Nitrobenzyl p-Phenetidin wurde salzsaures p-Phenetidin in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und diese Lösung mit Natronlauge übersättigt. p-Phenetidin scheidet sich alsbald als dunkelbraunes Oel ab, welches mit Aether extrahirt und über Kaliumcarbonat getrocknet wurde.

Hierauf wurde der Aether abdestillirt und fractionirt, bei 242° geht die Base als farblose, sich an der Luft bald gelbfärbende ölige Flüssigkeit über.

Zwei Moleküle dieser Base werden mit einem Molekül o-Nitrobenzylchlorid, welches in der gleichen Gewichtsmenge absoluten Alkohols gelöst, zwei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Bereits nach kurzer Zeit tritt die Reaction ein, wobei der Kolbeninhalt zu einer Krystallmasse erstarrt. Die bei dieser Reaction entstehende Salzsäure bildet mit dem zweiten Molekül der angewandten Base salzsaures Salz, welches neben dem o-Nitrobenzyl p-Phenetidin die Masse erfüllt.

Zur Trennung dieser beiden Verbindungen wurde nach dem Verdampfen des Alkohols verdünnte Salzsäure (1 : 1)

bis zur sauren Reaction zugegeben und mit reichlich Wasser verdünnt; dabei geht das salzsaure p-Phenetidin in Lösung, während das salzsaure o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin sich in der sauren Lösung krystallinisch abscheidet.

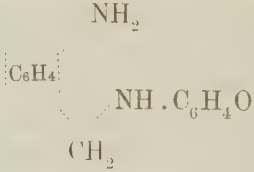
Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wird vom salzsauren Nitrosalz abgesaugt, dieses mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und in heissem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von etwas Salzsäure zu dieser Lösung lässt man erkalten, hierbei scheidet sich das salzsaure Salz in glänzenden gelblichweissen Krystallblättchen ab.

Mit diesem Salze zugleich krystallisirt ein braun gefärbter Körper in wohlgebildeten Krystallen aus, dessen Analyse die Möglichkeit, dass ein zweiter Nitrobenzylrest mit dem zweiten H-Atom der Amidogruppe in Reaction getreten sei, sich somit Dinitrodibenzyl-p-Phenetidin[1] gebildet habe, bestätigte.

Durch Schütteln mit Benzol von diesem befreit, stellt das salzsaure o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol weisse bei 176° schmelzende Krystallblättchen dar, welche an feuchter Luft langsam, in Wasser sofort dissociiren.

Dasselbe Salz ist von S. Küttner[2] bereits früher, aber auf andere Weise, im hiesigen Laboratorium dargestellt worden.

o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.



Die Reduction des salzsauren o-Nitrobenzyl-p-Phenetidins wurde in Eisessiglösung mit Zinkstaub bei

[1] Gelbe, derbe Krystalle, welche bei 139° schmelzen.

[2] Inaug.-Dissert. von S. Küttner über Chinazolin und Indazolsynthesen. Erlangen 1891.

niederer Temperatur vorgenommen; während hierbei die Amidobase als Hauptproduct erhalten wird, entsteht bei energischer Reduction nach Paal und Krecke ein Indazolderivat.

Salzsaures o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin wird in der zehnfachen Menge Eisessigs unter Zugabe von wenig Alkohol, damit ersterer beim Abkühlen nicht erstarrt, gelöst, dann ein Ueberschuss von Zinkstaub in kleinen Portionen bei 13—18° zugegeben.

Nach einstündigem Stehen wird vom Zinkstaub abgesaugt, dieser mit wenig Alkohol nachgewaschen und die Reductionsflüssigkeit mit soviel Wasser versetzt bis Abscheidung von Krystallen nicht mehr stattfindet. Der von diesen Krystallen abfiltrirten schwachgetrübten Lösung wird verdünnte Natronlauge unter Kühlung — nur so wurde ein fast farbloses Product erhalten — bis zur schwach sauren Reaction zugefügt. Ein Ueberschuss an Alkali würde Zinkhydroxyd neben o-Amidobenzyl-p-Phenetidin mit ausfällen.

Der so gewonnene, nur schwach gelblich gefärbte Krystallbrei wurde auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gut ausgewaschen und aus mässig verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

o-Amidobenzyl-p-Phenetidin bildet weisse perlmutterglänzende Krystallblättchen, welche bei 78° schmelzen, in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Eisessig sich lösen, in Wasser aber unlöslich sind.

Behandelt man die durch Wasser aus der Reductionsflüssigkeit abgeschiedenen Krystalle mit verdünnter kalter Salzsäure, so geht ein Theil derselben in Lösung, auf Zusatz von Natronlauge wird noch eine geringe Menge Amidobase erhalten. Der unlösliche Rückstand erwies sich bei der Untersuchung als β-Phenetyl-Indazol.

Die Elementaranalyse der Amidobase ergab folgende Zahlen:

0,1655 g Substanz gaben 0,450 g CO_2 und 0,112 g H_2O.

0,1735 g Substanz gaben 18,3 cbcm N bei 21° und 741 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{15}H_{18}N_2O$	Gefunden:
C 74,38 %	74,16 %
H 7,44 %	7,52 %
N 11,57 %.	11,70 %.

Salzsaures o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.

Auf die verschiedenste Weise wurde die Darstellung dieses Salzes versucht, aber immer ein braunes öliges Product erhalten. Nur nach folgender Methode war es möglich eine weisse amorphe Masse zu gewinnen, welche jedoch nach dem Verdunsten des Aethers sich gleichfalls braun färbte.

o-Amidobenzyl-p-Phenetidin wurde in absolutem Aether gelöst, diese Lösung durch Eiswasser gekühlt und gasförmige Salzsäure bis zur sauren Reaction darüber geleitet. Es findet sofort Abscheidung einer weissen flockigen Masse statt, welche nach dem Abdunsten des Aethers im Exsiccator, wie schon erwähnt, zu einer dunkelbraunen öligen Masse zusammenfloss.

Dieses Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und deshalb sehr geeignet zur Darstellung von β-Phen-p-Phenetyldihydrotriazin.

Schwefelsaures o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.

$C_{15}H_{18}N_2O \cdot H_2SO_4$.

Die Amidobase wird in wenig absolutem Alkohol gelöst und verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zugegeben. Es findet alsbald Abscheidung des schwefelsauren Salzes statt, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose, in Alkohol, Eisessig und Wasser lösliche Krystalle darstellt.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 100°.

0,1575 g Substanz gaben 0,107 g $BaSO_4$.

Berechnet für:		Gefunden:
	$C_{15}H_{18}N_2O \cdot H_2SO_4$	
H_2SO_4.	28,82 %.	28,6 %.

Oxalsaures o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.

$(C_{15}H_{18}N_2O)_2\,C_2H_2O_4$.

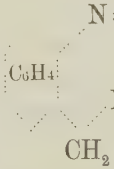
Wird aus der alkoholischen conc. Lösung der Amidobase auf Zusatz einer gesättigten wässerigen Oxalsäurelösung in schwachrothen zu Büscheln vereinigten Nädelchen gewonnen, die bei 132° schmelzen.

Das Oxalat ist in Alkohol, Chloroform und Eisessig löslich, in Wasser unlöslich.

0,1685 g Substanz gaben 0,4115 g CO_2 und 0,1065 g H_2O.

Berechnet für:		Gefunden:
	$(C_{15}H_{18}N_2O)_2\,C_2H_2O_4$.	
C	66,89 %	66,60 %
H	6,62 %.	7,02 %.

Condensation von Benzaldehyd mit o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.



Die Condensation genannter Verbindungen geschieht am besten in möglichst concentrirter Form und wurde deshalb die Amidobase in der molecularen Menge Benzaldehyds direct gelöst.

Nach einstündigem Erwärmen im Wasserbade wurde die gelbe ölige Flüssigkeit mit absolutem Alkohol verdünnt, zum Sieden erhitzt, filtrirt und erkalten gelassen. Es

scheiden sich alsbald warzenartige Gebilde aus, welche am besten aus Alkohol umkrystallisirt werden. Man erhält so derbe Krystalle von schwach gelber Farbe und 137° Schmelzpunkt.

Von Alkohol, Essigäther, Benzol, Chloroform und Eisessig werden sie gelöst, von Aether, Ligroin und Wasser dagegen nicht.

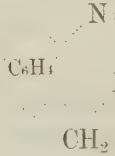
Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, ein Zeichen, dass eine Benzylidenverbindung vorliegt.

Die Ausbeute ist eine quantitative.

0,1960 g Substanz gaben 14,8 cbcm N bei 15° und 733 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_2O$	
N 8,48 %.	8,52 %.

Condensation des o-Amidobenzyl-p-Phenetidin mit Salicylaldehyd.



Das o-Oxybenzyliden-p-Phenetidin wird genau wie das vorher beschriebene Präparat dargestellt. Die Reaction ist gleichfalls nach einer Stunde beendet, die dunkelgelbe Flüssigkeit wird von absolutem Alkohol leicht gelöst, aus dem sich das neue Product beim Erkalten in Warzen abscheidet.

Krystallisirt man dieselben aus Alkohol um, so erhält man zu Büscheln vereinigte gelblich-weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 94° liegt.

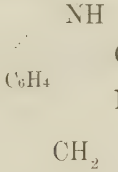
Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen der Benzylidenverbindung analoge.

Auch hier ist die Ausbeute quantitativ.

0,1905 g Substanz gaben 13,5 cbcm N bei 16° und 745 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{22}H_{22}N_2O_2$	
N 8,09 %.	8,1 %.

Phenetyltetrahydrothiochinazolin.



o-Amidobenzyl-p-Phenetidin wird in der sechsfachen Menge Schwefelkohlenstoffs gelöst und am Rückflusskühler erwärmt. Sobald diese Lösung zu kochen beginnt, fügt man etwas alkoholisches Kali zu, nach etwa einer Stunde bemerkt man bereits Abscheidung von Kryställchen und nach Verlauf von drei Stunden ist die Reaction beendet.

Man destillirt nun den überschüssigen Schwefelkohlenstoff und Alkohol ab und giebt Wasser zu. Das xanthogensaure Kali löst sich darin auf, während sich das Thioproduct in gut ausgebildeten Krystallen abscheidet; zunächst mit Wasser, dann mit Alkohol gewaschen und aus letzterem umkrystallisirt werden lange weisse, seidenglänzende Nadeln erhalten.

Aus Eisessig, in dem sich das Thiochinazolin ziemlich leicht löst, krystallisirt es in farblosen, mehr derben Nadeln.

Schmelzpunkt 238°, löslich in den meisten Lösungsmitteln, Aether, Ligroin und Wasser ausgenommen.

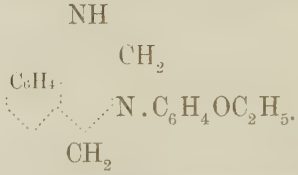
0,2195 g Substanz gaben 0,545 g CO_2 und 0,1168 g H_2O.

0,1903 g Substanz gaben 16,8 cbcm N bei 19° und 742 mm Barometerstand.

0,2335 g Substanz gaben 0,1960 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{16}N_2OS$	
C 67,61 %	67,72 %
H 5,63 %	5,91 %
N 9,86 %	9,90 %
S 11,27 %.	11,52 %.

Phenetyltetrahydrochinazolin.



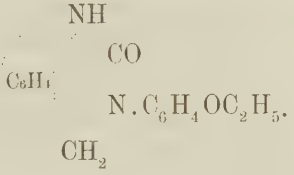
Die Reduction des Thiochinazolins geschah in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in absoluten Alkohol gegeben, am Rückflusskühler erwärmt und die etwa sechsfache Menge metallisches Natrium nach und nach hinzugefügt.

Bei lebhafter Wasserstoffentwickelung löste sich das in Alkohol leichter lösliche Reductionsproduct bald auf und nach beendeter Gasentwickelung wurde der Inhalt des Kolbens beim Erkalten fest.

Auf Zusatz von Wasser geht das Natriumäthylat in Wasser, die Tetrahydrobase hingegen scheidet sich in kleinen Kryställchen ab. Aus Alkohol lässt sich dieselbe leicht umkrystallisiren und erhält so weisse perlmutterglänzende Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 129° liegt.

Das gleiche Product ist früher von S. Küttner durch Reduction des γ-Phenetyl-δ-Dihydrochinazolins dargestellt worden. (Siehe theoret. Theil Seite 20 und 21.)

Phenetyltetrahydroketochinazolin.



Die Einführung der Ketongruppe wurde auf zweifache Weise bewerkstelligt, einmal durch Ersetzung des Schwefels im Thiochinazolin durch Sauerstoff vermittels Quecksilberoxyd, zweitens durch Einwirkung von Phosgen auf o-Amidobenzyl-p-Phenetidin.

Zur Darstellung nach ersterem Verfahren wurde 1 g Phenetyltetrahydrothiochinazolin in viel absolutem Alkohol gelöst und mit einem reichlichen Ueberschuss frisch gefällten Quecksilberoxydes im Einschlussrohr drei Stunden auf 150° erhitzt. Aus dem gebildeten schwarzen Quecksilbersulfid liess sich bereits ersehen, dass die Reaction eingetreten war. Noch warm wird vom Quecksilbersulfid abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten zu Büscheln vereinigte rothbraune Krystallnadeln abscheiden, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol farblos erhalten werden.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 223°.

In Alkohol, Essigäther, Chloroform und Eisessig ist das Ketochinazolin löslich, unlöslich in Aether, Benzol und Wasser.

Nach der zweiten Methode lässt man ein Molekül Phosgen in 33procentiger Toluollösung auf zwei Moleküle o-Amidobenzyl-p-Phenetidin, welches in reichlich Aether gelöst, bei gewöhnlicher Temperatur einwirken. Schon nach Zusatz des ersten Tropfens findet Abscheidung einer weissen Masse, bestehend aus dem gewünschten Product und dem salzsauren Salz der Amidobase, statt. Bleibt diese Lösung, nachdem alles Phosgen zugegeben, noch einige Zeit stehen, so krystallisirt das Ketoderivat in

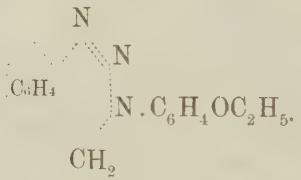
farblosen Nadeln aus. Fügt man nun Wasser hinzu, so löst sich das salzsaure o-Amidobenzyl-p-Phenetidin, und der Aether mit dem darin suspendirten Reactionsproduct lässt sich von der Salzlösung bequem trennen.

Nach dem Verjagen des Aethers bleibt ein krystallinisches Pulver zurück, welches aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde und dem erst erhaltenen Ketochinazolin identisch ist.

0,1946 g Substanz gaben 0,510 g CO_2 und 0,1035 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{16}N_2O_2$	
C 71,64 %	71,47 %
H 5,97 %.	5,91 %.

β-Phen-p-Phenetyldihydrotriazin.



Die Darstellung von β-Phen-p-Phenetyldihydrotriazin ist auf verschiedene Weise möglich, zunächst aus der wässerigen Lösung des salzsauren o-Amidobenzyl-p-Phenetidins durch Diazotirung mit Natriumnitrit bei einer Temperatur von 0° oder der alkoholischen Lösung mit Amylnitrit. Ferner durch Einwirkung von Natriumnitrit auf o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin, gleichfalls bei 0°.

Nach dem ersten Verfahren löst man das aus Aether abgeschiedene salzsaure o-Amidobenzyl-p-Phenetidin in der etwa fünfzigfachen Menge Wassers, kühlt diese Lösung auf 0° ab und giebt die wässerige Lösung der auf ein Molekül berechneten Menge Natriumnitrits unter Kühlung in kleinen Portionen zu.

Der erste Tropfen der Nitritlösung ruft bereits Farbenveränderung hervor, auf Zusatz weiterer Mengen findet Abscheidung eines gelben Krystallbreies statt. Nachdem die Diazotirung zu Ende, wurde der dicke gelbe Brei von der Mutterlauge durch Absaugen befreit und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in der etwa fünfzehnfachen Menge kochenden Alkohols gelöst.

Beim Erkalten scheiden sich goldgelbe, glänzende bei 144° unter Stickstoffabgabe schmelzende Krystallblättchen aus. Aus einer reichlicheren Menge desselben Lösungsmittels werden feine, seidenglänzende Nädelchen und aus Essigäther in zu Büscheln vereinigte federartige Krystalle erhalten.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln, Wasser ausgenommen, ist die Triazinbase mehr oder weniger leicht löslich.

Die Ausbeute ist eine sehr gute, aus 5,0 g Amidobase wurden bei gut geleiteter Operation 2,5 g reines Triazin gewonnen.

0,1935 g Substanz gaben 0,503 g CO_2 und 0,105 g H_2O.

0,1010 g Substanz gaben 15,2 cbcm N bei 22° und 742 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N_3O$	
C 71,14 %	70,90 %
H 5,93 %	6,03 %
N 16,6 %.	16,63 %.

Wie schon erwähnt, erhält man dasselbe Product auch aus dem in absolutem Alkohol gelösten salzsauren o-Amidobenzyl-p-Phenetidin durch Diazotirung unter 0° mit der berechneten Menge Amylnitrit. Die anfangs gelb gefärbte Lösung färbt sich hierbei dunkelbraun und auf vorsichtigen Zusatz von Wasser scheidet sich das Triazin in feinen gelben Blättchen ab, welche aus Alkohol umkrystallisirt in ihren Eigenschaften dem anderen vollkommen gleich sind.

Auch nach dem dritten Verfahren liess sich ohne Schwierigkeiten Triazin gewinnen.

o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin wurde in der ca. dreissigfachen Menge Wassers unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure gelöst, diese Lösung auf 0° abgekühlt und mit Natriumnitritlösung versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein gelber dicker Brei aus, welcher in der oben angegebenen Weise weiter behandelt wurde und sich den vorher erhaltenen Producten identisch erwies.

Salzsaures β-Phen-p-Phenetyldihydrotriazin.

$C_{15}H_{15}N_3O.HCl.$

Das in möglichst wenig Alkohol kalt gelöste Triazin wird mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, schon nach kurzer Zeit scheidet sich das Chlorhydrat in schön gelb gefärbten Nädelchen ab, nach Zusatz von etwas absolutem Aether geschieht vollkommene Abscheidung.

Mit Alkohol und Aether gewaschen, erhält man ein vollkommen reines bei 115° schmelzendes Product, welches sich in heissem Alkohol löst, aus dem es auf Zusatz von Wasser in feinsten Nädelchen wieder ausfällt.

0,188 g Substanz gaben 0,0945 g Ag Cl.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N_3O.HCl$	
HCl 12,61 %.	12,78 %.

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_{15}H_{15}N_3O.HBr.$

Analog dem salzsauren Salze fällt auf Zusatz von Bromwasserstoffsäure zur alkoholischen Lösung der Base das bromwasserstoffsaure Salz in schön gelben Nädelchen aus. Sie lösen sich ebenfalls in heissem Alkohol.

Ihr Schmelzpunkt liegt bei 114°.

0,2245 g Substanz gaben 0,1270 g Ag Br.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{15}N_3O$. HBr.	
HBr 24,25 %.	24,37 %.

Picrinsaures Salz.

$C_{15}H_{15}N_3O \cdot C_6H_2 \cdot OH(NO_2)_3$.

Auf Zusatz von erwärmter alkoholischer Picrinsäurelösung zu einer heissen concentrirten Lösung der Triazinbase in Alkohol erhält man beim Erkalten das Picrat in dunkelgelben zu Büscheln vereinigten Nädelchen.

Das Salz schmilzt bei 120° unter Verpuffung.

0,2015 g Substanz gaben 31,9 cbcm N bei 20° und 736 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{21}H_{18}N_6O_8$	
N 17,43 %.	17,53 %.

Platindoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Wird die kalte nicht allzu concentrirte und mit einigen Tropfen HCl angesäuerte alkoholische Lösung der Base mit einem Ueberschuss an Platinchlorid versetzt, so krystallisiren bald darauf braungelbe glänzende Nadeln aus, welche mit Alkohol und Aether ausgewaschen wurden.

In säurehaltigem Alkohol ist das Doppelsalz löslich.

0,2010 g Substanz gaben 0,0425 g Pt.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt 21,24 %.	21,14 %.

Golddoppelsalz.

$(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2AuCl_3$.

Wird genau wie das Platindoppelsalz erhalten, wenn man die nicht zu concentrirte alkoholische Triazinlösung

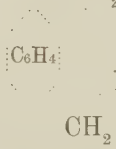
mit etwas HCl ansäuert und Goldchlorid im Ueberschuss zugiebt. Sofort scheiden sich rothbraune glänzende Nadeln aus, welche sich in säurehaltigem Alkohol lösen.

0,2235 g Substanz gaben 0,050 g Au.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_{15}H_{15}N_3O \cdot HCl)_2 AuCl_3$	
Au 22,28 %.	22,37 %.

Sämmtliche Triazinsalze geben beim Schmelzen Stickstoff ab.

o-Nitrobenzyl-p-Phenetylnitrosamin.



Behufs Darstellung von o-Nitrobenzyl-p-Phenetyl-nitrosamin wurde salzsaures o-Nitrobenzyl-p-Phenetidin in der zehnfachen Menge Eisessig gelöst, etwas Alkohol und einige Tropfen Salzsäure zugefügt und diese Lösung auf 0° abgekühlt. Man giebt nun die für ein Molekül berechnete Menge Natriumnitrit in verdünnter wässeriger Lösung unter Kühlung tropfenweise zu, die schwach gelbe Lösung färbt sich sofort braun und auf weiteren Zusatz von Nitrit findet Abscheidung eines orangefarbenen Krystallbreies statt, vollkommen geschieht dies nach Zusatz von Wasser.

Man saugt von demselben ab, wäscht mit Wasser aus und löst in Alkohol. Es werden so orangefarbene Krystallblättchen erhalten, welche bei 95° schmelzen und sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Eisessig, Chloroform und Benzol lösen, nicht löslich in Ligroin und Wasser.

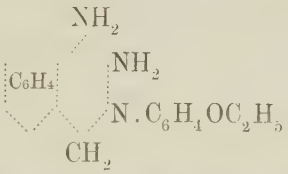
Die Ausbeute ist quantitativ.

0,1959 g Substanz gaben 0,4295 g CO_2 und 0,0865 g H_2O.

0,2472 g Substanz gaben 31,2 cbcm N bei 17° und 734 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_{15}H_{15}N_3O_4$	Gefunden:
C 59,80 %	59,79 %
H 4,98 %	4,91 %
N 13,95 %.	14,14 %.

o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin.



Die Reduction von o-Nitrobenzyl-p-Phenetylnitrosamin wurde in alkoholisch essigsaurer Lösung mit Zinkstaub vorgenommen.

Man löst das Nitrosamin in der zehnfachen Menge Alkohols nebst vierfachen Menge Eisessigs und kühlt schnell auf 15° ab, dabei scheidet sich das Nitrosamin in kleinen Kryställchen ab. Dies Gemisch wird dann bei 15—20° in die fünffache Menge Alkohol, welcher die dreifache Menge Zinkstaub suspendirt enthält, in kleinen Portionen unter beständigem Schütteln gegeben.

Nach etwa einstündigem Stehen saugt man die fast farblose Reductionsflüssigkeit vom Zinkstaub ab, fügt etwas Wasser zur Lösung des Zinkacetates zu und versetzt kühlend mit conc. Natronlauge. Das sich zunächst abscheidende Zinkhydroxyd löst sich bei weiterem Zusatz von Alkali wieder auf, die Flüssigkeit wird vorübergehend klar und nach kurzer Zeit scheidet sich das Hydrazin in fast farblosen Krystallnadeln ab.

Diese werden durch Absaugen von der alkalischen Flüssigkeit befreit, mit Wasser gut ausgewaschen, getrocknet und in absolutem Aether gelöst. Beim Verdunsten

desselben scheiden sich schwach gelbliche rhomboedrische Krystalle aus.

Das Hydrazin aus der alkalischen Flüssigkeit direct mit Aether auszuziehen erwies sich nicht vortheilhaft, weil ein grosser Theil des Alkohols von der ätherischen Lösung mit aufgenommen wurde und beim Abdestilliren des Lösungsmittels ein Theil des Hydrazins verharzte. Eine noch geringere Ausbeute wurde beim directen Abdampfen eines Theiles der alkoholischen Reductionsflüssigkeit erzielt.

Der Schmelzpunkt des Hydrazins liegt bei 98°.

Ausser in Aether und Alkohol ist dasselbe in Essigäther löslich, aus dem es beim langsamen Verdunsten desselben in farblosen rhomboedrischen Tafeln erhalten wird.

Auch in Chloroform, Eisessig und Benzol löst es sich, unlöslich hingegen ist es in Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute ist eine gute.

0,1875 g Subst. gaben 0,4805 g CO_2 u. 0,1250 g H_2O.

0,2479 g Substanz gaben 35,8 cbcm N bei 15° und 743 mm Bar.

Berechnet für: $C_{15}H_{19}N_3O$	Gefunden:
C 70,04 %	69,90 %
H 7,39 %	7,41 %
N 16,34 %.	16,53 %.

Oxalsaures o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin.

$$C_{15}H_{19}N_3O(C_2H_2O_4)_2.$$

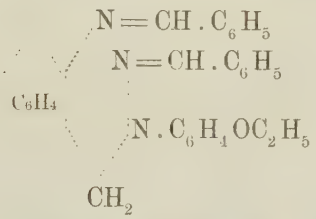
Das Hydrazinoxalat wird erhalten auf Zusatz einer erwärmten wässerigen nicht allzu conc. Oxalsäurelösung zu einer heissen conc. alkoholischen Hydrazinlösung. Beim Erkalten scheiden sich feine Nädelchen aus, welche, mit Alkohol und Aether gewaschen, vollständig farblos wurden.

Bei 119° erweicht das Oxalat, bei 230° zersetzt es sich.

0,1560 g Substanz gaben 12,5 cbcm N bei 12° und 742 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{19}N_3O(C_2H_2O_4)_2$	
N 9,61 %.	9,29 %.

Condensation von o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin mit Benzaldehyd.



Ein Molekül Phenetylhydrazin wird mit zwei Molekülen Benzaldehyd etwa eine Stunde im Wasserbade erwärmt. Die Wasserabspaltung hat nach dieser Zeit stattgefunden, die feste Masse wird in heissem, absolutem Alkohol gelöst und erkalten gelassen, nach einiger Zeit scheiden sich citronengelbe rhombische Prismen aus.

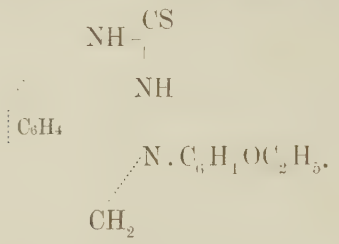
Die aus Alkohol umkrystallisirte Dibenzylidenverbindung schmilzt bei 152° und löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Eisessig, unlöslich ist sie in Aether, Ligroin und Wasser.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure macht sich der Geruch nach Benzaldehyd bemerkbar.

0,2085 g Substanz gaben 18,2 cbcm N. bei 19° und 751 mm Bar.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{29}H_{27}N_3O$	
N 9,70 %.	9,91 %.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin.



o-Amidobenzyl-p-Phenetylhydrazin löst man in der etwa zehnfachen Menge Schwefelkohlenstoffs und erwärmt am Rückflusskühler, nach einer halben Stunde beginnt bereits Abscheidung von Krystallen, welche nach circa zwei Stunden beendet ist. Der überschüssige Schwefelkohlenstoff wurde abdestillirt und der gelblich gefärbte Rückstand in absolutem Alkohol gelöst, nach längerem Stehen krystallisiren äusserst feine weisse Nädelchen aus, welche bei 192° schmelzen. In heissem Eisessig sind dieselben nicht allzuschwer löslich und krystallisiren aus demselben in farblosen, derberen Nadeln.

Mit Ausnahme von Wasser, Ligroin und Aether löst sich dies Thioproduct in den meisten Lösungsmitteln.

Dasselbe Product wird erhalten, wenn man dem in Schwefelkohlenstoff gelösten Hydrazin, sobald es zu kochen beginnt, etwas alkoholisches Kali zusetzt. Auch hierbei beginnt die Reaction schon nach Verlauf einer halben Stunde, das überschüssige xanthogensaure Kali wird in Wasser gelöst und gelbliche Krystalle bleiben zurück, welche aus Alkohol vollkommen weiss erhalten werden und ebenfalls bei 192° schmelzen.

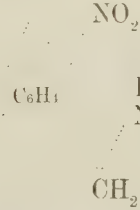
0,1903 g Substanz gaben 0,4469 g CO_2 und 0,1010 g H_2O.

0,1809 g Substanz gaben 22 cbcm N bei 14° und 745 mm Bar.

0,2068 g Substanz gaben 0,1646 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{16}H_{17}N_3OS$		Gefunden:
C	64,21 %	64,05 %
H	5,69 %	5,90 %
N	14,05 %	14,02 %
S	10,70 %.	10,93 %.

Salzsaures o-Nitrobenzyl-p-Anisidin.



Das in möglichst geringer Menge heissen Wassers gelöste salzsaure p-Anisidin wurde mit conc. Natronlauge versetzt, worauf alsbald die Base als gelbbraune Krystallmasse ausfällt. Mit Aether aufgenommen, wurde dieselbe nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels getrocknet.

Zwei Moleküle dieser Base, in absolutem Alkohol gelöst, werden mit einem Molekül o-Nitrobenzylchlorid in conc. alkoholischer Lösung am Rückflusskühler mehrere Stunden erwärmt, die Reaction tritt wie beim p-Phenetidin in kurzer Zeit ein, nur findet Erstarren der Masse erst nach theilweisem Verdampfen des Alkohols statt.

Die Trennung des salzsauren p-Anisidins von o-Nitrobenzyl-p-Anisidin wurde wie bei p-Phenetidin durch Ueberführung der ganzen Masse in das salzsaure Salz vorgenommen.

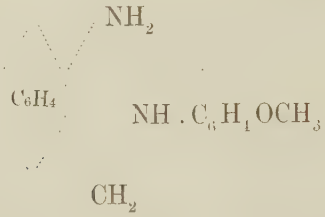
Beim Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol erhält man glänzende, farblose Krystallblättchen, gemengt mit braunen, derben Krystallen von Dinitrodibenzyl-

p-Anisidin[1]. Durch Benzol lässt sich auch dies Gemisch trennen.

Das Chlorhydrat schmilzt bei 185° und dissocirt leicht in Wasser.

Auch dieses Salz ist von S. Küttner[2] dargestellt worden.

o-Amidobenzyl-p-Anisidin.



Die Reduction des salzsauren o-Nitrobenzyl-p-Anisidins geschieht analog der des o-Nitrobenzyl-p-Phenetidins, nur ist zur Lösung des salzsauren Salzes mehr Eisessig erforderlich als bei jenem. Auch scheidet sich wie dort auf Zusatz von Wasser zunächst Indazol[3] aus und dann nach Zugabe von verdünnter Natronlauge o-Amidobenzyl-p-Anisidin.

Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Base gelblich weisse perlmutterglänzende Krystallschuppen dar, welche bei 82° schmelzen.

Löslich ist das neue Product in den meisten Lösungsmitteln, als Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Ligroin und Eisessig, in Wasser dagegen nicht.

0,2721 g Substanz gaben 0,7332 g CO_2 und 0,1729 g H_2O.

[1] Gelbe derbe, bei 133° schmelzende Krystalle.

[2] Inaug.-Dissert. über Chinazolin- und Indazol-Synthesen. S. Küttner, Erlangen 1891.

[3] Anisyl-Indazol, perlmutterglänzende weisse Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 133° liegt.

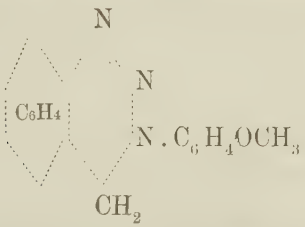
0,1945 g Substanz gaben 21 cbcm N bei 16° und 747 mm Bar.

Berechnet für: $C_{14}H_{16}N_2O$	Gefunden:
C 73,68 %	73,40 %
H 7,02 %	7,06 %
N 12,28 %.	12,37 %.

Salzsaures o-Amidobenzyl-p-Anisidin.

Dieselben Schwierigkeiten, wie die Darstellung des analogen Phenetidinchlorhydrats bereitete die des salzsauren o-Amidobenzyl-p-Anisidins. Nur aus der verdünnten ätherischen Lösung der Amidobase konnte auf Zusatz von alkoholischer Salzsäure bis zur sauren Reaction ein weisses amorphes Product erhalten werden, welches nach dem Abdunsten des Aethers an der Luft zu einer braunen öligen Masse zusammenfloss, welche sich in Wasser und Alkohol leicht löst.

β-Phen-p-Anisyldihydrotriazin.



Die Diazotirung des salzsauren o-Amidobenzyl-p-Anisidins geht ebenso glatt von statten, wie die des salzsauren o-Amidobenzyl-p-Phenetidins.

Der wässerigen, auf 0° abgekühlten Lösung des salzsauren Amidosalzes wird die für ein Molekül berechnete wässerige Natriumnitritlösung unter Kühlung nach und nach zugegeben. Es findet sofort Gelbfärbung statt und alsbald Abscheidung einer gelben Masse. Diese wurde sogleich mit Aether aufgenommen, worin sie ziemlich

schwer löslich, mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtrirt und der Aether zu dreiviertel abdestillirt.

Beim Erkalten scheidet sich die Triazinbase in prächtigen, glänzenden, gelben Krystallschuppen ab. In Alkohol sind dieselben nicht allzuschwer löslich und werden daraus in goldgelben, glänzenden Schuppen erhalten, welche bei 139° unter Stickstoffabgabe schmelzen.

Löslich in Alkohol, Aether, Essigäther, Chloroform, Benzol und Eisessig, nicht löslich in Ligroin und Wasser.

Die Ausbeute an reinem Triazin betrug 40 % der angewandten Amidobase.

Auch durch Diazotirung der alkoholischen Lösung des salzsauren o-Amidobenzyl-p-Anisidins mit Amylnitrit bei 0° wurde die Triazinbase erhalten, welche sich auf Zusatz von Wasser in glänzenden Blättchen abscheidet.

0,1826 g Substanz gaben 0,4691 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.

0,1391 g Stubstanz gaben 22 cbcm N bei 18° und 743 mm Bar.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}N_3O$		Gefunden:
C	70,29 %	70,06 %
H	5,44 %	5,50 %
N	17,57 %.	17,85 %.

Salzsaures β-Phen-p-Anisyldihydrotriazin.

$C_{14}H_{13}N_3O$. HCl.

Wird aus der nicht zu conc. alkoholischen Lösung der Base auf Zusatz von Salzsäure erhalten, auf vorsichtigen Zusatz von Aether findet alsbald Abscheidung gelber Krystalle statt.

Das Triazinchlorhydrat schmilzt bei 91°.

0,2151 g Substanz gaben 0,1140 g AgCl.

Berechnet für: $C_{14}H_{13}N_3O$. HCl		Gefunden:
HCl	13,25 %.	13,48 %.

Schwefelsaures Salz.

Analog dem salzsauren Salze wird dasselbe auf Zugabe von verdünnter Schwefelsäure zur alkoholischen Triazinlösung erhalten. Auch hierbei findet erst auf Zusatz von etwas Aether die Abscheidung von dunkelgelben Krystallen statt, welche den Schmelzpunkt 115° besitzen.

Picrinsaures Salz.

$C_{14}H_{13}N_3O \cdot C_2H_4OH(NO_2)_3$.

Fügt man zu einer warmen mässig conc. alkoholischen Triazinlösung heisse alkoholische Picrinsäurelösung, so scheiden sich beim Erkalten goldgelbe, zu Büscheln vereinigte Nädelchen ab.

Ihr Schmelzpunkt zeigt 125°, dabei verpuffend.

0,1597 g Substanz gaben 25,2 cbcm N bei 17° und 750 mm Bar.

Berechnet für: $C_{20}H_{16}N_6O_8$	Gefunden:
N 17,95 %.	18,07 %.

Platindoppelsalz.

$(C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$.

Auf Zusatz eines Ueberschusses an Platinchlorid zu einer nicht zu concentrirten alkoholischen schwachsauren Lösung von Triazin fällt das Platindoppelsalz in gelben, glänzenden Nädelchen aus. Dieselben wurden mit Alkohol und Aether ausgewaschen.

0,2018 g Substanz gaben 0,0438 g Pt.

Berechnet für: $(C_{14}H_{13}N_3O \cdot HCl)_2PtCl_4$	Gefunden:
Pt 21,91 %.	21,70 %.

Auch diese Triazinsalze geben beim Schmelzen ihren Stickstoff ab.

Die vorliegende Arbeit wurde im hiesigen Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer auf Veranlassung des Herrn Privatdocent Dr. Max Busch ausgeführt.

Herrn Professor Dr. O. Fischer und im Besonderen Herrn Privatdocent Dr. M. Busch spreche ich hierdurch für die mir in liebenswürdiger Weise gewährte Unterstützung meinen herzlichsten Dank aus.

Erlangen, den 1. März 1893.

Der Verfasser.